

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-159739

⑬ Int. Cl.³

B 32 B 27/08
7/02
27/30

識別記号

1 0 2 D

庁内整理番号

6701-4F
6804-4F
8115-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)7月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 積層フィルム

⑯ 特 願 平1-300388

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

⑱ 発 明 者 野 瀬 克 彦 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 斎 藤 厚 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑳ 発 明 者 久 世 勝 朗 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社総合研究
所敦賀分室内

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉒ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

積層フィルム

2. 特許請求の範囲

(1) 未延伸もしくは1軸延伸された熱可塑性樹脂フィルムに、ふっ素含有重合体を主成分とする組成物が積層され、且つ更に1軸もしくは2軸延伸後熱処理されたものであることを特徴とする積層フィルム。

(2) 熱可塑性樹脂フィルムがポリエステル系フィルムである請求項(1)記載の積層フィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は撥水撥油性、防汚性、非粘着性、離型性、基材保護性、耐湿性に優れた熱可塑性樹脂積層フィルムに関し、殊に各層同士の密着に優れ且つ耐久性の良好な熱可塑性樹脂積層フィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレンな

どの熱可塑性樹脂フィルム(特に、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルフィルム)は、機械的強度、耐熱性、耐腐蝕性、透明性、寸法安定性等に優れたものであるところから、磁気テープ用ベースフィルム、絶縁テープ、写真フィルム、トレーシングフィルム、食品包装用フィルムなどの用途に広く用いられている。しかし、これら熱可塑性樹脂フィルムは、撥水撥油性、防汚性、非粘着性、離型性、基材保護性、耐湿性等において必ずしも満足し得るものとは言えない。

一方、ふっ素系樹脂フィルムは、通常の熱可塑性樹脂フィルムに不足する上記特性をほとんど備えているが、印刷や、ラミネートが極めて困難である。そこで、ふっ素系樹脂フィルムを熱可塑性樹脂フィルムと積層し、熱可塑性樹脂フィルム側で印刷性やラミネート性を確保する方法が考えられるが、ふっ素系樹脂は積層接着性が悪いので通常の積層接着法を採用したのでは良質の積層フィルムを得ることはできない。そのため積層接着性を高める為の手段として、

①アンカーコート層を設ける方法、

②熱可塑性樹脂フィルムの表面に活性化処理を施す方法、

③ふっ素系樹脂を熱可塑性樹脂フィルムと容易に接着し得る程度まで改質する(この改質によりふっ素系樹脂の前記特性は著しく損なわれる)方法

等が実施されているが、いずれの方法もコストや製品特性において十分なものとは言い難い。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、阻水撥油性、防汚性、非粘着性、耐型性、基材保護性、耐湿性に優れ、且つ生産性良く安価に製造することのできるふっ素系樹脂層の積層されたフィルムを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明に係る積層フィルムの構成は、未延伸もしくは1軸延伸された熱可塑性樹脂フィルムに、ふっ素含有重合

フィルムは元々表面エネルギーが小さく接着性の乏しいものであるから、当該ふっ素系樹脂の特性を維持しつつベースフィルムとの密着性を高めることは容易でない。また2軸延伸されたベースフィルムは、延伸により配向性が高められて表面が緻密なものとなっているので、この表面にふっ素系樹脂組成物を塗布したとしても、境界面の微細な凹部への滲し込み効果等による機械的な密着性向上は期待できない。ところが未延伸もしくは1軸延伸フィルムでは、2軸延伸フィルムに対して未配向部が残されており、従ってその表面にはふっ素系樹脂組成物の侵入する余地が残されているため、ベースフィルム上に塗布されたふっ素系樹脂組成物の一部はベースフィルム表面に侵入し、くさび効果的作用が発揮されて密着性が高められるものと思われる。そしてその後複合フィルムを1軸もしくは2軸延伸するとベースフィルムに所定の物性が与えられ、物性も改善される。但し積層形成されたフィルム状のふっ素系樹脂組成物は、延伸に伴う内郎歪によってその特性が

体を主成分とする組成物が積層され、且つ更に1軸もしくは2軸延伸後熱処理されたものであるところに要旨を有するものである。

【作用】

上記の様に本発明の積層フィルムでは、未延伸もしくは1軸延伸された熱可塑性樹脂フィルム(以下、ベースフィルムということがある)に対し、ふっ素含有重合体を主成分とする組成物(以下、ふっ素樹脂系組成物という)を積層し、これを更に1軸もしくは2軸延伸した後熱処理することによって得られる。この様な要件を特定することによってふっ素樹脂系組成物層とベースフィルムの密着性が高められる理由は必ずしも明確にされていないが、次の様なことが考えられる。

即ちベースフィルムに対しふっ素系樹脂フィルムを積層して複合フィルムを製造する従来法では、物性確保のためまずベースフィルムに2軸延伸を施しておき、次いで前述の如く密着性改善のため表面活性化処理を施してからふっ素系樹脂フィルムと積層している。しかしふっ素系樹脂

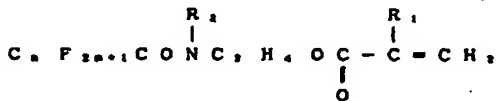
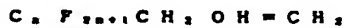
劣化する傾向があるので、延伸後熱処理を加えてふっ素樹脂組成物層の内郎歪を除去し、同時にベースフィルム層は熱固定することにより、ベース樹脂およびふっ素系樹脂組成物の双方の特性が安定化し、密着性および物性の共に優れた積層フィルムが得られるものと考えている。

本発明で使用されるベースフィルムおよびふっ素樹脂系組成物としては種々のものがあり、用途および要求特性に応じて適宜選択されるが、好ましいものを例示すると次の通りである。

まずベースフィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリオレフィン系フィルム、セルロース系フィルム、PVA系フィルム、アクリル系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルムなどがげられるが、中でも最も一般的に用いられるのはポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、セルロース系

フィルムなどである。

またふっ素樹脂系組成物の主成分となるふっ素含有重合体としては、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンあるいはビニリデンフルオライドのようなフルオロオレフィンとアルキルビニルエーテルあるいはその他の置換ビニルエーテルとの共重合体などが挙げられる。アルキルビニルエーテルおよび置換ビニルエーテルの具体例としてはたとえばメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、フルオビニルエーテル、グリシジルビニルエーテルなどが挙げられる。もちろん他の共重合可能なメタクリル酸又はアクリル酸およびその誘導体、酢酸ビニルの様なビニルエステル類、スチレンなどを共重合したものであってもよい。



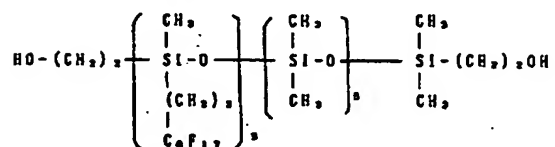
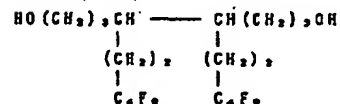
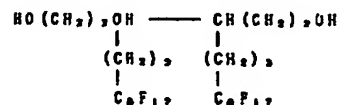
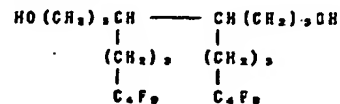
(但し、 R_1 、 R_2 ：水素または低級アルキル基)

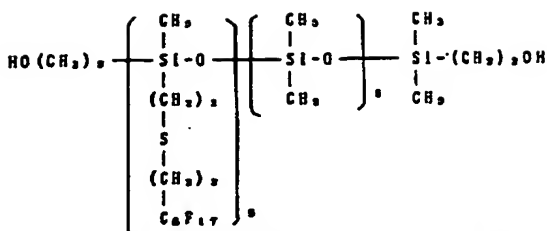
更に下記式で示される化合物と、2,4トリレンジイソシアネート、2,6トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートから得られるポリウレタンも好ましいふっ素含有重合体の1つであ

また本発明において特に好ましいふっ素含有重合体として、たとえば炭素数3以上、好ましくは6~21のパーフルオロアルキル基を有する重合体が挙げられ、具体例としては下記式で示されるようなパーフルオロアルキル基を有するエチレン性不飽和単量体の重合体および該単量体と他のエチレン性不飽和単量体、たとえばポリオキシアルキレングリコールのエチレン性不飽和酸エステル、ヒドロキシアルキルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸、アクリルアミド、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等から選ばれる少なくとも1種の共重合性単量体との共重合体が挙げられる。特にポリオキシアルキレン類をもつエチレン性不飽和単量体との共重合体は均一付着性、汚れ除去性にすぐれることから好ましいふっ素含有重合体として實用される。



る。尚これらの共重合体は必要により更に他のグリコール類を共重合成分として併用したものであってもよい。





上記のふっ素含有重合体は、その優れた特性を有効に生かすため、ふっ素含有量が10重量%以上で且つ100以上の重合度を有するものがよい。

またこれらのふっ素含有重合体には、必要に応じてアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、セルロース系樹脂、ビニルエステル樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ゴム系樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などをブレンドしたり、更にはふっ素含有重合体の特性を損なわない範囲で着色剤、静電防止剤、耐ブロッキング剤、無機または有機質の粒子などを用いた増材、その他の重合

ディッピング付着させてから乾燥する方法、あるいはベースフィルムに対し共押出コート法、押出シラミネート法、ドライラミネート法等によって積層する方法、更にはホットメルト接着法により接合する方法等を採用することができるが、最も優れた密着性が得られるのは塗布乾燥法である。塗布乾燥法を採用するときのふっ素系樹脂組成物の好ましい付着量は $0.001 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、 0.001 g/m^2 未満ではふっ素系樹脂組成物の積層による改質効果が十分に発揮されず、一方 20 g/m^2 を超える場合は複合フィルムの構性が乏しくなる。

かくして得られる積層物を更に1軸もしくは2軸延伸してベースフィルム層の物性を高めた後、熱処理してふっ素系樹脂層の内部応力を除去すると共にベースフィルム層を熱固定すると、ベースフィルムの特性とふっ素系樹脂の特性を兼備し且つ両方が強く密着した高性能の複合フィルムが得られる。このときの延伸条件は特に限定されない

体、紫外線吸収剤、劣化防止剤などが含有されていてもよい。

上記のベースフィルムおよびふっ素系樹脂組成物を用いて本発明の複合フィルムを製造するに当たっては、まず前述のベースフィルム用素材である熱可塑性樹脂を適当な溶剤に溶解し、キャストリング法等によってフィルム状に形成し、このフィルムをそのままもしくは1軸延伸した後、以下に示す方法でその表面にふっ素系樹脂組成物を積層接着させる。尚この積層接着に先立って、ベースフィルム表面にコロナ放電処理や紫外線照射処理等の接着性改善処理を施しておくことも有効である。

ベースフィルム上にふっ素系樹脂組成物層を形成する方法としては、ふっ素系樹脂組成物を乳濁液もしくはアセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、n-ヘキサン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、パークロロエチレン等の溶剤溶液とし、これをベースフィルムに塗布し、もしくは

が、好ましい延伸倍率は縦・横方向いずれも2～7倍、より好ましくは3～5倍の範囲である。尚ベースフィルムとして未延伸物を使用したときは、ふっ素系樹脂組成物の積層後2軸延伸するのがよく、また1軸延伸されたベースフィルムを使用した場合は積層後ベースフィルムの延伸方向を直交する方向に延伸して、最終的にベースフィルムが2軸延伸されたものにすることが望まれる。もっともこの延伸は縦・横いずれの方向についても多段延伸することを排除するものではない。

また延伸後に行なわれる熱処理は、延伸されたふっ素系樹脂層の応力除去を主たる目的とするものであり、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲から選択される。

【実施例】

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではない。

尚下記実施例において、ベースフィルムとふっ素系樹脂組成物層との密着性、積層層（ふっ素系

樹脂組成物層)の転写性、表面エネルギーおよび防汚性は次の方法で評価した。

(ベースフィルムとの密着性)

コート層を100個の番線目状にクロスカットし、20回手もみした後コート層の残った番線目数で評価した。

(耐転写性)

被覆処理面よっ素系樹脂被覆面と非処理面(3cm×3cm)を重ね合わせて該フィルム上に5Kgの荷重をかけ、40℃×90%RHで72時間放置した後、非処理面に水性インキを印刷して、その外観を観察した。この試験により、加圧による被覆処理面から非処理面へのよっ素系樹脂の移行の程度(よっ素系樹脂の移行が起こると非処理面の印刷性が悪くなる)を知ることができ、印刷性の良いものほど耐転写が優れたものである。

A: 均一に印刷できた

B: 細かいハジキを有する印刷面になった

C: かなり大きなハジキを有する印刷面になった

フィルムを得た。この未延伸ポリエステルフィルムを周速度の異なる一対のロール(温度85℃)間を通して、縦方向に3.3倍延伸した。

この1軸延伸フィルム表面に上記乳化重合液をヤス方式で塗布した後、70℃で熱風乾燥しよっ素系樹脂組成物よりなる被覆層を形成した。

この被覆フィルムを100℃で横方向に3.5倍延伸し、更に200～210℃で熱固定することにより、厚さ30μm(被覆層0.2μm)の2軸延伸被覆フィルムを得た。

よっ素含有樹脂組成

$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n = 6～12平均9) 60モル

ブチルアクリレート 20モル%

塩化ビニリデン 20モル%

実施例2

実施例1におけるよっ素含有乳化重合液に代えて、下記組成の樹脂溶液を使用した以外は実施例1と同様にして2軸延伸被覆フィルムを得た。但し溶媒としてはシクロヘキサノン/メチルイソブ

(表面エネルギー)

水及びヨウ化メチレンの接触角より、DK.Owensらの方法[J. Appl. Polym. Sci., Vol. 13 pp. 1741-1747 (1969)] に準じて表面エネルギーの極性力成分及び分散力成分を計算した。この値は耐汚染性の1つの評価基準となるものであり、両者の総和が小さい値を示すものほど総合的な耐汚染性の優れたものである。

(防汚性)

樹脂フィルム上にB重油を1cc滴下し、30分放置してからB重油をふき取って油汚れの程度をJIS汚染用グレースケールで評価した。

実施例1

下記モノマー組成よりなるよっ素含有重合体(重合度400、濃度10%)の乳化重合液[乳化剤: ポリオキシエチレン(40モル%)セチルエーテル]を製造した。

一方、ポリエチレンテレフタレートを280～300℃で熔融押出した後15℃の冷却ロールで冷却し、厚さ300μmの未延伸ポリエステル

テレフタート(70/30)を使用し樹脂濃度は15%に調整した。

よっ素含有樹脂組成

テトラフルオロエチレン 70モル%

シクロヘキシルビニルエーテル 15モル%

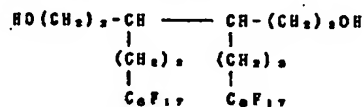
ヒドロキシビニルエーテル 5モル%

エチルビニルエーテル 10モル%

実施例3

実施例1におけるよっ素含有樹脂に代えて、下記の方法で調製したよっ素含有ウレタン系樹脂水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして2軸延伸被覆フィルムを得た。

(よっ素含有ウレタン系樹脂水溶液の製法)



で示されるパーフルオロアルキル基含有グリコール2モル、ダイマー酸ジイソシアネート1モル、メチレンビスジイソシアネート3モルおよびジエタノールアミン2モルを反応させて得たパーフル

